

92-354769/43 A31 OHTS 91.02.12  
OHTSU TIRE & RUBBER CO LTD JP 04258601-A  
91.02.12 91JP-018921 (92.09.14) C08F 2/18, 2/10 // B01J 14/00  
Prepn. of polymer beads with uniform particles size by permeating  
monomer soln. through porous glass membrane into dispersion  
medium and heating obtd. emulsion for polymerization  
C92-157594

Prepn. of polymer beads (I) comprises  
(1) feeding a monomer (II) soln. continuously to one  
side of a porous glass membrane (III) and feeding a disper-  
sion medium (IV) to the other side of (III) continuously,  
(2) permeating (II) through (III) into (IV) to form an  
emulsion contg. particles of (II) having uniform particle  
size, and  
(3) heating the emulsion to prepare (I) by polymn.  
of (II) in individual particles.

#### ADVANTAGE

Hitherto, (I) is prepd. by suspension polymn. or  
emulsion polymn. but (I) having a particle size of 10-100  
 $\mu$  is not prepd. (I) having opt. and uniform particle size  
can be readily prepd. by controlling the pore size of (III).

A(10-B, 12-S9)

#### PREFERRED CONDITIONS

Hydrophilic monomers (e.g. (meth)acrylic acid) and  
hydrophobic monomers (e.g. styrene, or-methyl (meth)-  
acrylate) are used as (II). A soln. of (II) is fed to one  
side of (III) under pressure to permeate (II) into (IV)  
current contg. a suitable dispersion agent (e.g. sodium  
laurylsulphate or saponified FVA) and a polymn. initiator  
to obtain the emulsion of (II). (I) is prepd. by heating the  
emulsion to suitable temp. to polymerise (II).

#### EXAMPLE

Water (2000 g) and sodium lauryl-sulphate (2 g) were  
charged to a storage tank and styrene (85.71 g) and benzoyl  
peroxide (8.6 g) were charged into a different storage tank.  
(II) soln. was fed to inside of (III) module (pore size 5.2  $\mu$ )  
by compression to 2.5 kg/sq.cm and (IV) was fed to outside  
of (III) module continuously countercurrently. The resulting  
emulsion was heated at 80°C for 90 min to obtain polystyrene  
beads of 15  $\mu$  dia. (4ppW129HWDwgNo0/4).

J04258601-A

39

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-258601

(43)Date of publication of application : 14.09.1992

(51)Int.Cl.

C08F 2/18  
C08F 2/00  
// B01J 14/00

(21)Application number : 03-018921

(71)Applicant : OHTSU TIRE &amp; RUBBER CO LTD :THE

(22)Date of filing : 12.02.1991

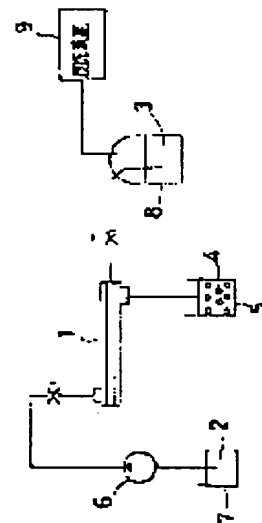
(72)Inventor : HASHIZUME KIYOKO

## (54) PRODUCTION OF POLYMER BEAD

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To facilitate the formation of polymer beads having a desired uniform particle diameter by injecting a monomer solution into a porous glass membrane, dispersing the monomer solution in a dispersing medium passing the other side and heat-treating the monomer drops.

**CONSTITUTION:** A module composed of a combination of a plurality of cylindrical porous glass membranes is prepared. A dispersing medium 2 containing a dispersant is delivered from a container 7 by means of a pump 6 and is allowed to pass the outside of each cylindrical porous glass membrane constituting the module 1. A monomer solution 3 (e.g. acrylic acid solution) contained in a pressure vessel 8 is injected into the inside of each cylindrical porous glass membrane by a pressurizer 9, allowed to pass the pores of the porous glass membrane, and dispersed in the dispersing medium 2 in the form of polymerizable monomer drops 4. The monomer constituting the polymerizable monomer drops 4 is polymerized by heating the emulsion 5 to obtain polymer beads.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-258601

(43) 公開日 平成4年(1992)9月14日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/18	M B D	7107-4 J		
2/00	M A D	7107-4 J		
// B 0 1 J 14/00		D 6345-4 G		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-18921

(22) 出願日 平成3年(1991)2月12日

(71) 出願人 000103518

オーツタイヤ株式会社

大阪府泉大津市河原町9番1号

(72) 発明者 橋詰 紀代子

大阪府堺市永代町2丁2-27

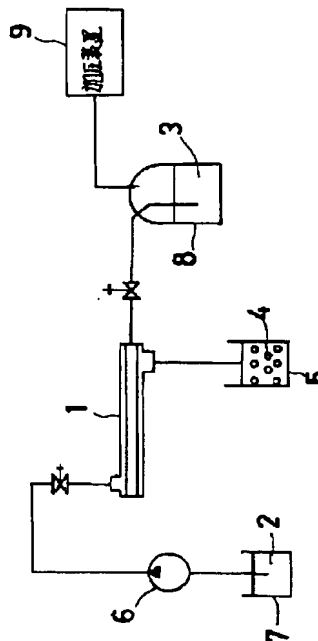
(74) 代理人 弁理士 安田 敏雄

(54) 【発明の名称】 ポリマービーズの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 所望の粒径で、かつ単分散に近い粒径分布を有するポリマービーズを容易に製造できる方法を提供する。

【構成】 多孔質ガラス膜の一侧を流通しているモノマー溶液を、該多孔質ガラス膜の他側に押し出して、該多孔質ガラス膜の他側を流通する分散媒中に均一粒径の重合性モノマー滴が分散したエマルジョン溶液を調製し、該エマルジョン溶液を加熱して、該エマルジョン溶液中の重合性モノマー滴を構成するモノマー群を重合させることを特徴とするポリマービーズの製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔質ガラス膜の一侧を流通しているモノマー溶液を、該多孔質ガラス膜の他側に押し出して、該多孔質ガラス膜の他側を流通する分散媒中に均一粒径の重合性モノマー滴が分散したエマルジョン溶液を調製し、該エマルジョン溶液を加熱して、該エマルジョン溶液中の重合性モノマー滴を構成するモノマー群を重合させることを特徴とするポリマービーズの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、マイクロカプセル等に利用可能な均一粒径を有するポリマービーズの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来のポリマービーズを製造する方法としては、一般に懸濁重合及び乳化重合が採用されている。懸濁重合とは、非水溶性の重合性モノマーを水中に攪拌、分散し、モノマー可溶性触媒で重合を開始する方法である。攪拌により水相に分散したモノマーの小液滴は0.1～0.5mmであり、一般に、このモノマー滴を安定化させるために、ポリビニルアルコール等の分散剤を使用する。重合は、分散したモノマー滴の中で進行し、モノマー滴の形態を有する重合体が生成する。

【0003】 乳化重合とは、水を媒体として乳化剤を用いて、水に不溶又は難溶性の重合性モノマーを分散乳化させ、水溶性開始剤を加えて行う重合方法である。乳化剤は水媒体中でミセルを形成し、このミセルの中に入れ込められたモノマー群が重合反応して、ミセル中に重合体を生成する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記懸濁重合で得られるポリマービーズは一般に0.1～0.5mm程度であり、上記乳化重合で得られるポリマービーズは一般に0.1～10μm程度である。従って、粒径10～100μmのポリマービーズを得たい場合、乳化重合では不充分であり、懸濁重合では粒径が大きすぎるという問題がある。

【0005】 また、懸濁重合又は乳化重合いずれの重合法も、生成されるポリマービーズの粒径のばらつきは大きい。このため、単分散のポリマービーズを使用するマイクロカプセル等には利用できない。本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、所望の粒径で、かつ単分散に近い粒径分布を有するポリマービーズを容易に製造できる方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 発明者は、多数の細孔を有する多孔質ガラス膜を用いると、単分散に近い粒径分布を有するエマルジョン溶液が得られることを利用して、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明のポリマービーズの製造方法は、多孔質ガラス膜の一侧を流

通しているモノマー溶液を、該多孔質ガラス膜の他側に押し出して、該多孔質ガラス膜の他側を流通する分散媒中に均一粒径の重合性モノマー滴が分散したエマルジョン溶液を調製し、該エマルジョン溶液を加熱して、該エマルジョン溶液中の重合性モノマー滴を構成するモノマー群を重合させることを特徴とする。

【0007】

【作用】 モノマー溶液を加圧供給して多孔質ガラス膜を通過させると、分散媒中に重合性モノマーの小滴（以下、単にモノマー滴と称する）が分散したエマルジョン溶液が得られる。かかるエマルジョン溶液に分散しているモノマー滴の大きさは多孔質ガラス膜の細孔径に対応しているので、その粒径はほぼ均一となる。

【0008】 このエマルジョン溶液を加熱すると、該エマルジョン溶液中の分散している個々のモノマー滴中において、該モノマー滴を構成するモノマー群が重合し、モノマー滴と同じ粒径及び分布を有するポリマービーズが得られる。

【0009】

【実施例】 はじめに、単分散に近い粒径分布を有するモノマー滴が分散したエマルジョン溶液が得られる機構について、図2に基づいて説明する。図2において、11は筒状に作成された多孔質ガラス膜である。多孔質ガラス膜11の筒内側に、分散媒12を流通させる（図中、分散媒12の流れを白抜き矢印で示す）。多孔質ガラス膜の筒外側にモノマー溶液13（図中、黒色矢印で示す）を加圧供給すると、モノマー溶液13は、多孔質ガラス膜11の細孔を通り抜けて、分散媒12中にモノマー滴14となって分散する。モノマー滴14は、一般に多孔質ガラス膜の細孔径の3倍程度に膨潤する。

【0010】 細孔径0.52μmの多孔質ガラス膜を用いて得られたエマルジョン溶液におけるモノマー滴の粒径分布を図3に示す。図3において、粒径1.5～2μmの粒子の割合が80%以上で、ほぼ単分散に近い分布を示した。一方、比較例として、攪拌によりモノマー溶液を分散媒に分散させた場合の粒径分布を図4に示す。図3と比較すると、粒径分布の幅が広がっている。

【0011】 次に、本発明のポリマービーズの製造方法について説明する。図1に、本発明の製造方法を実施する装置の一実施例を示す。均一粒径のモノマー滴が分散したエマルジョン溶液を調製するために、複数本の筒状の多孔質ガラス膜11を組み合わせて構成した多孔質ガラス膜のモジュール1を使用した。容器7には分散媒2が入っており、該分散媒2に分散剤が混合している。分散媒2及び分散剤をポンプ6により送り出して、モジュール1を構成する個々の筒状多孔質ガラス膜の内部（又は外部）に流通させる。一方、コンプレッサー、高圧ポンプ、加圧ポンプ等の加圧装置9を連結した圧力容器8には、モノマー溶液3が入っている。モノマー溶液3は、重合性モノマー単独でもよいし、重合性モノマーを適当

な溶剤に溶解したものでよい。モノマー溶液3を、加圧装置9によりモジュール1を構成する個々の筒状多孔質ガラス膜の外部（又は内部）に加圧供給すると、モノマー溶液3は、加圧により多孔質ガラス膜の細孔を通り抜け、重合性モノマー滴4となって分散媒2中に分散する。分散媒2には分散剤が含まれているので、モノマー滴同士が凝集したり沈澱したりすることがない。モノマー溶液3の供給圧力は、約1~3kg/cm<sup>2</sup>程度が好ましい。このようにして、分散媒2中にモノマー滴4を分散させたエマルジョン溶液5を調製する。

【0012】このエマルジョン溶液5を加熱すると、モノマー滴4を構成するモノマー群が重合を開始する。なお、重合開始剤は、その種類により、分散媒2又はモノマー溶液3に添加される。重合反応は、モノマー滴4の中で起こる。よって、生成されるポリマービーズの大きさは、モノマー滴4の粒径に対応し、かつ、その粒径分布は、モノマー滴4の粒径分布と同様にほぼ単分散である。しかも、モノマー滴の粒径は多孔質ガラス膜の細孔径に応じて調節でき、多孔質ガラス膜の細孔径は、原ガラスの組成、相分離の過程等を制御することにより0.01~100μmの範囲で任意に調節することができる。従って、乳重合や懸濁重合では生成が困難であった10~100μmのポリマービーズ、及び粒径がほぼ均一なポリマービーズを製造することができる。

【0013】また、本発明の製造方法によれば、水中油滴型、油滴水中型のいずれのエマルジョン溶液も調製できるので、アクリル酸、メタクリル酸等の水溶性モノマー、スチレン、メタクリル酸メチル等の親油性モノマーいずれを用いることもできる。また、アクリルアミドのように、常温で固体のモノマーを用いることもできる。固体モノマーの場合、適当な溶剤に溶解してモノマー溶液にして用いる。

【0014】分散媒は、重合性モノマーが不溶で、かつ重合性モノマーを溶剤に溶解させたモノマー溶液を使用する場合には、該溶剤と混合しても分離しないものが好ましい。分散媒は、重合性モノマー及び溶剤の種類により適宜選択する。分散剤は、モノマー滴を分散媒中で安定して分散させるために添加され、その種類はモノマー及び分散媒により適宜選択する。一般にはラウリル硫酸ナトリウム、けん化ビニルアルコールなどが用いられる。

【0015】重合開始触媒としては、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリルなどが用いられる。なお、重合開始触媒は、モノマー溶液3又は分散媒2のいずれか可溶する方に溶解させればよい。

【具体的実施例】図1の装置において、容器7に水2000g及びラウリル硫酸ナトリウム2gを入れ、圧力容器8にスチレン85.71g及び過酸化ベンゾイル8.6gを入れた。モジュール1を構成する個々の多孔質ガラス膜（細孔径5.2μm）の筒内部に容器7の溶液を流通させ、筒外部に

圧力容器8の溶液を2.5kg/cm<sup>2</sup>で加圧供給した。両溶液をモジュール1に流通させた結果、水中にスチレンモノマー滴が分散したエマルジョン溶液が得られた。このエマルジョン溶液を約80℃にて約90分間保持したところ、粒径がほぼ均一（粒径約15μm）なポリスチレンのビーズが得られた。

【比較例】スチレンに代えてポリスチレンのトルエン溶液、水の代わりにトルエンと相溶性があるメタノールを使用した以外は実施例と同様に行った。モジュール1を流通して得られた混合液にはポリスチレンビーズが沈澱していた。

【0016】比較例からわかるように、単にポリマー溶液を多孔質ガラス膜に通過させても均一粒径のポリマービーズを得ることができない。しかし、本発明の製造方法によれば、ほぼ均一粒径のポリマービーズを得ることができる。このようにして得られたポリマービーズは、均一粒径を要求する種々の分野に利用できる。特に、マイクロカプセルの芯物質として好適に利用される。例えば、ポリマービーズをマイクロカプセルの外壁を構成するモノマー溶液中に分散し、界面重合法や界面反応法等の適宜方法と組み合わせるとマイクロカプセルを容易に製造することができる。また、本発明の製造方法において得られるシングルエマルジョン溶液を、重合せずに再度多孔質ガラス膜を通過させて複層のモノマー滴が分散したエマルジョン溶液を調製し、このエマルジョン溶液を適当な方法で重合させることによりマイクロカプセルを製造することもできる。

【0017】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、容易に、均一粒径を有するポリマービーズを製造することができる。しかも、ポリマービーズの粒径は、多孔質ガラス膜の細孔径を選択することにより調節できる。さらに、本発明の方法では、分散媒及びモノマーを溶解させる溶剤を適宜選択することにより、水溶性モノマー、油溶性モノマー、さらには重合性の固体モノマーなど、種々の重合性モノマーを使用することができる。従って、種々のポリマービーズを製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造方法を実施する装置の概要図である。

【図2】本発明の製造方法の一工程を説明するための図である。

【図3】本発明の製造方法により得られるモノマー滴の粒径分布を示す図である。

【図4】従来の攪拌法により得られるモノマー滴の粒径分布を示す図である。

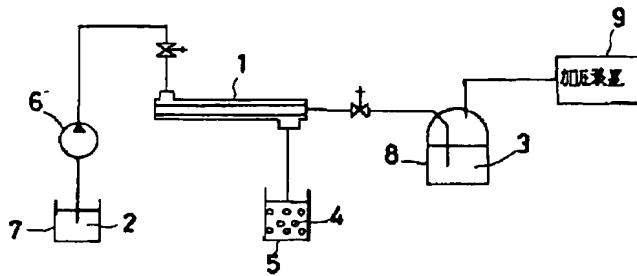
【符号の説明】

- 1 多孔質ガラス膜モジュール
- 2 分散媒
- 3 モノマー溶液

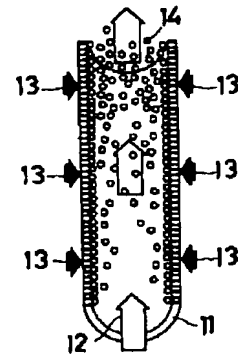
- 4 モノマー滴  
5 エマルジョン溶液

11 多孔質ガラス膜

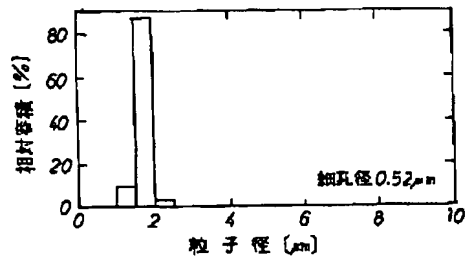
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

